

学校编码: 10384
学 号: 22620091151211

密级_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

表层水中多种类农药的同时分析方法及其 在九龙江农药复合污染状况研究中的应用

Simultaneous Determination Method for Pesticide
Multi-residues in Surface Water and Its Application to
Combined Pesticide Pollution Survey in Jiulong River

林 珊 珊

指导教师姓名: 陈 猛 副 教 授
专 业 名 称: 环 境 科 学
论文提交日期: 2013 年 6 月
论文答辩时间: 2013 年 6 月

2013 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
缩略语表.....	V
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 农药概况	1
1.2.1 农药的发展与生产使用状况	1
1.2.2 农药进入环境的途径和归宿	4
1.2.3 水环境中农药的污染效应	5
1.3 水环境中农药复合污染状况研究进展	6
1.3.1 仪器分析方法研究进展	6
1.3.2 农药多残留预处理方法	7
1.3.3 农药复合污染状况	9
1.4 农药的水质安全状况评价研究进展	11
1.4.1 美国水源地农药安全评价	11
1.4.2 中国水源地农药安全评价	14
1.5 课题的提出	16
1.6 研究内容和技术路线	17
第 1 章参考文献.....	18
第 2 章 表层水中 286 种农药的同时分析方法研究	23
2.1 引言	23
2.2 实验材料、试剂与仪器	23
2.2.1 材料与试剂	23
2.2.2 仪器与装置	24
2.3 实验方法	25

2.3.1 仪器检测条件	25
2.3.2 实验水样的制备方法	43
2.3.3 表层水样预处理方法	43
2.4 结果与讨论	43
2.4.1 色谱-质谱检测条件优化	43
2.4.2 预处理方法的优化	49
2.4.3 实验过程的质量控制与定量方法	60
2.5 本章小结	61
第 2 章参考文献	62
第 3 章 九龙江北溪西溪表层水中农药复合污染状况研究	63
3.1 引言	63
3.2 样品采集与处理	63
3.2.1 实验材料、试剂与器材	63
3.2.2 采样站位设置	63
3.2.3 样品采集与保存	63
3.2.4 表层水中目标农药的前处理	65
3.2.5 样品分析的质量控制	65
3.3 结果与讨论	66
3.3.1 北溪、西溪水中的检出农药种类特征	66
3.3.2 SPE 与 LLE 法均适用的农药检出结果比较	75
3.3.3 表层水中农药检出浓度和种类的站位分布特征	78
3.4 本章小结	85
第 3 章参考文献	86
第 4 章 九龙江北溪西溪水质农药安全状况评价	87
4.1 引言	87
4.2 北溪西溪的农药污染水平	87
4.3 九龙江西溪、北溪水质农药安全状况评价	89
4.4 本章小结	93
第 4 章参考文献	93

第 5 章 结语与展望	94
5.1 本研究的贡献	94
5.2 本研究的不足之处	94
5.3 研究展望	94
硕士研究生期间发表的文章	96
致谢	97

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract (In Chinese)	I
Abstract (In English).....	III
List of Abbreviation	V
Chapter 1 Preface.....	1
1.1.Introduction	1
1.2.Review of pesticides.....	1
1.2.1.Development, production and usage of pesticides	1
1.2.2.Migration and transformation of pesticides in environment	4
1.2.3.Pollution effects of pesticides in aquatic environment	5
1.3.Review on the pesticide multi-residues research processes in aquatic environment.....	6
1.3.1.Instrumental analytical methods	6
1.3.2.Pretreatment methods	7
1.3.3.Pollution status of pesticides in aquatic environment	9
1.4.Water safety evaluation of pesticides.....	11
1.4.1.Water source safety evaluation of pesticide in America	11
1.4.2.Water source safety evaluation of pesticide in China	14
1.5.Research objective	16
1.6.Research contents and technique approach	17
References for chapter 1	18
Chapter 2 Establishment of simultaneous determination method for 286 pesticides in surface water	23
2.1.Introduction	23
2.2.Experimental materials, chemicals and instruments	23
2.2.1.Experimental materials and chemicals	23

2.2.2.Instruments and equipments	24
2.3.Experimental methods.....	25
2.3.1.Instrumental parameters and conditions	25
2.3.2.Sample preparation	43
2.3.3.Pretreatment method	43
2.4.Results and discussion.....	43
2.4.1.Optimization of chromatography and mass parameters	43
2.4.2.Optimization of pretreatment methods for surface water samples	49
2.4.3.Quality control	60
2.5.Summary of chapter 2	61
References of chapter 2	62
Chapter 3 Combined pollution survey of pesticides in North River and West River surface water	63
3.1.Introduction	63
3.2.Sample collection and preparation	63
3.2.1.Experimental material, chemicals and instruments	63
3.2.2.Sampling station	63
3.2.3.Sample collection and storage	63
3.2.4.Sample analysis	65
3.2.5.Quality control	65
3.3.Results and discussion.....	66
3.3.1.Species characteristics of detected pesticides in North River and West River	66
3.3.2.Comparison of detected pesticides extracted by both SPE and LLE	75
3.3.3.Concentration and distribution of detected pesticides	78
3.4.Summary of chapter 3	85
References of chapter 3	86
Chapter 4 Water safety evaluation of pesticides in North River and West	

River.....	87
4.1.Introduction	87
4.2.Pesticide pollution level	87
4.3.Water safety situation evaluation of pesticides in North River and West River	89
4.4.Summary of chapter 4	93
References of chapter 4	93
Chapter 5 Conclusion.....	94
5.1.Contributions	94
5.2.Shortages	94
5.3.Research perspectives	94
Papers published during graduate study	96
Acknowledgement	97

摘要

化学农药在防治农业病、虫、草害防治中起着不可取代的重要作用，随着高毒高残留的有机磷、有机氯等传统农药陆续被禁用、停产，大量低毒、低残留的“新型”农药不断推向市场，得到大量生产和使用。长期大量生产、使用的农药有相当一部分会通过生产废水排放、干湿沉降、地表径流等方式进入水体，威胁水生生态系统和饮用水源安全。

本研究选择包含有机氯、有机磷农药在内的、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、苯胺及酰胺类、唑类、烟碱类、杂环类等共计 286 种农药为目标物，建立其在表层水中的同时分析方法，应用于九龙江主要支流中农药复合污染状况研究，并对水质农药安全状况进行初步评价。主要研究内容及结果如下：

1. 表层水中多种类农药同时分析方法的建立：

以 286 种农药为目标物，以 LLE+SPE 两种萃取/富集/净化、GC-MS+LC-MSMS 分组检测、替代物和内标物进行质量控制，建立了表层水中多种类农药的同时分析方法。GC-MS 检测项目 MDL 分别在 $0.06\sim 24.87\text{ ng L}^{-1}$ (LLE) 和 $0.43\sim 87.78\text{ ng L}^{-1}$ (SPE) 之间，LC-MSMS 检测项目两种萃取方法下的 MDL 在 $0.04\sim 10.70\text{ ng L}^{-1}$ (LLE) 和 $0.03\sim 5.00\text{ ng L}^{-1}$ (SPE) 之间。河水基底的两个加标浓度下，LLE 法中的 GC-MS 检测的项目中有 186 目标农药回收率在 40.65%~119.32%之间，RSD (n=4) 在 0.33%~14.90%之间，LC-MSMS 检测的项目仅在高加标浓度时有 26 种目标农药回收率在 40.57%~111.11%之间，RSD(n=4) 在 1.31%~12.38%之间；SPE 法的 GC-MS 检测的项目中有 147 种目标农药回收率在 39.80%~119.69%之间，RSD (n=4) 在 2.08%~17.86%之间，LC-MSMS 检测的项目中有 50 种左右目标农药回收率在 43.27%~119.05%之间，RSD (n=4) 在 0.19%~17.42%之间。两种萃取方法具有较好的互补性，大部分目标农药有较好的灵敏度和重现性，符合分析方法的要求。

2. 运用所建立的表层水中多种类农药残留一齐分析方法，于 2012 年 3 月底对九龙江主要支流北溪、西溪表层水中的农药复合污染状况进行了监测，结果显示：(1) 总计检出农药 50 种；(2) 西溪各站位检出农药总量范围为 $35.08\sim 420.03\text{ ng L}^{-1}$ ，北溪各站位检出农药总量范围为 $20.56\sim 233.37\text{ ng L}^{-1}$ ，检出种类有较大差

异；(3) 除传统的有机氯 (α -硫丹、 β -硫丹)、有机磷农药 (毒死蜱、三唑磷、敌敌畏、水胺硫磷、杀扑磷等) 外, 苯胺及酰胺类 (丁草胺、乙草胺、异丙甲草胺、甲霜灵等)、氨基甲酸酯类 (灭多威、霜霉威、异丙威、仲丁威等)、唑类 (丙环唑、苯醚甲环唑、多效唑、三唑醇、三唑酮等)、烟碱类 (吡虫啉、啉虫脒) 等“新型”农药广泛检出。

3. 本研究检出的农药较其他国家和地区复杂; 根据美国、中国和欧盟、世界卫生组织等的水质标准, 对九龙江西溪、北溪由于农药污染引起的水质安全状况进行了评价, 结果表明: 在本研究调查的季节内, 该流域水质农药安全状况为良 (2 级)。

关键词: 农药; 表层水; 复合污染; 水质安全; 九龙江; 液液萃取; 固相萃取; 气相色谱-质谱联用; 液相色谱-串联质谱

Abstract

Chemical pesticides are irreplaceable in preventing and controlling disease, insect, and weed problems during agricultural production activities. With the forbiddance of highly toxic and highly residual pesticides such as organochlorine and organophosphorus, many “new” pesticides labeled lower toxic and lower residual are put into the market constantly. The heavily and long-term used pesticides keep entering into aquatic environment through industrial wastewater discharging, dry and wet deposition, surface runoff. That would pose threats to aquatic ecosystem as well as drinking water source safety.

In this study, 286 pesticides including organochlorine, organophosphorus, carbamates, pyrethroids, anilines and amides, azoles, neonicotinoids, and other heterocycles were chosen as target compounds, simultaneous determination method for target pesticides in surface water was developed and applied to the combined pesticide pollution survey in Jiulong River branches; and preliminary water quality safety status was evaluated.

Research contents and results are showing as follows:

1. Establishment of simultaneous determination of pesticide multi-residues in surface water:

A simultaneous determination method for pesticide multi-residues in surface water was established with 286 pesticides as targets, LLE+SPE for extraction and cleanup, GC-MS+LC-MSMS for detection, surrogates and internal standards for quality control. Method detection limits were between 0.06~24.87 ng L⁻¹(LLE) and 0.43~87.78 ng L⁻¹(SPE) for GC-MS detected targets, 0.04~10.70 ng L⁻¹(LLE) and 0.03~5.00 ng L⁻¹(SPE) For LC-MSMS detected targets, respectively. At two concentration levels spiked into river water matrix, recoveries were 40.65%~119.32% for 186 GC-MS detected targets extracted by LLE with RSD 0.33%~14.9% (n=4). Only 26 LC-MSMS detected targets were effectively recovered 40.57%~111.11% at high spiking level with RSD 1.31%~12.38% (n=4). For SPE, recoveries of 147

GC-MS detected targets were 39.80%~119.69% with RSD 2.08%~17.86% (n=4). Recoveries of 50 LC-MSMS detected targets were 43.27%~119.05% with RSD 0.19%~17.42% (n=4). This two extraction methods are well complementary with each other, most targets pesticides in water matrix could be sensitively and accurately detected.

2. Combined pesticide pollution in North River and West River of Jiulong River was monitored in later March of 2012 using established simultaneous determination method above. Results indicated that: (1) totally 50 pesticides were detected in water samples; (2) the total amount of detected pesticides ranged between 35.08~420.03 ng L⁻¹ in West River, and 29.66~211.96 ng L⁻¹ in North River. There was large difference for pesticide species detected in North River and West River; (3) besides the traditional organochlorine (α -endosulfan, β -endosulfan) and organophosphorus (chlorpyrifos, triazophos, dichlorphos, isocarbophos, methidathion, etc.) pesticides, many “new” pesticides such as anilines and amides (butachlor, acetochlor, metolachlor, metalaxyl, etc.), carbamates (methomyl, propamocarb, isoprocarb, fenobucarb, etc.), azoles (propiconazole, difenoconazole, paclobutrazol, triadimenol, triadimefon, etc.), neonicotinoids (imidacloprid, acetamiprid) were widely detected in surface water and deserved further study.

3. More pesticide species were detected in this research than those in reported literatures. The water quality pesticide safety of West River and North River of Jiulong River was evaluated according to the water quality standards of China, America, European Union, World Health Organization. Results indicated that the water quality pesticide safety situation during the investigated season was classified to Grade 2.

Key words: Pesticides; Surface water; Combined pollution; Water safety; Jiulong River; Liquid-liquid extraction, Solid phase extraction, Gas chromatography-mass spectrometry, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry

缩略语表

K_{ow}		正辛醇/水分配系数
S_w		水中溶解度
K_{oc}		土壤吸附系数
GC-ECD	Gas Chromatography-Electron Capture Detector	气相色谱-电子捕获检测器
LC-DAD	Liquid Chromatography-Diode Array Detector	液相色谱-二极管阵列检测器
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry	气相色谱-质谱联用仪
LC-MS	Liquid-Chromatography-Mass Spectrometry	液相色谱-质谱联用仪
GC-MSMS	Gas-Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	气相色谱-串联质谱联用仪
LC-MSMS	Liquid-Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	液相色谱-串联质谱联用仪
LLE	Liquid-Liquid Extraction	液液萃取
SPE	Solid Phase Extracion	固相萃取
SPME	Solid Phase Micro-extraction	固相微萃取
DLLME	Dispersive Liquid-Liquid Micro-extraction	分散液液微萃取
CMC	Criteria Maximum Concentration	基准最大浓度
CCC	Criterion Continuous Concentration	基准连续浓度
MCLG	Maximum Contaminant Level Goal	最大污染物浓度目标
MCL	Maximum Contaminant Level	最大污染物浓度
RfD	Reference Dose	参考剂量

第 1 章 绪论

1.1 引言

有机合成农药的应用为抗击农业病虫害、解决人类温饱问题做出了巨大贡献。我国每年需要 80 多万吨化学农药防治农业病虫害^[1]。另据推算,不使用农药将导致农产品平均减产约 70%,正确使用农药可以挽回约 40%的损失^[2]。中国农业部 2012 年 5 月 18 日指出,如果不使用农药将会出现严重饥荒^[3]。然而,农药的广泛使用对土壤、地表水、地下水等产生了污染,引起生态破坏和食品安全等问题。

1.2 农药概况

1.2.1 农药的发展与生产使用状况

根据《农药管理条例》的定义,农药是指用于预防、消灭或控制危害农业、林业的病虫害和其他有害生物,以及有目的地调控植物和昆虫生长的化学合成物,或者来源于生物及其他天然物质的一种或几种物质的混合物及其制剂^[4]。

有机农药按功能或作用对象分为杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂、昆虫性引诱剂等。据《世界农药大全》系列丛书记载收录,世界商品化的农药品种,2002 年有除草剂 225 种^[5],2005 年有杀菌剂 209 种^[6],2010 年有植物生长调节剂 122 种^[7],2011 年有杀虫剂 308 种^[8]。按分子结构特征分为有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、酰胺类、苯胺类、唑类、二羧甲酰亚胺类、苯胺基嘧啶类,烟碱类、杂环类、取代脲类等^[2]。截至 2009 年,我国常年生产的有 300 多种^[9]。

按照结构分类对农药的主要类别及其市场状况简述如下:

(1) 有机氯农药:该类农药结构通常很稳定,不易分解,残留水平高,水溶性极低,亲脂性强,易通过食物链在生物体中蓄积,是主要的持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)^[10]。滴滴涕和六六六在上世纪八十年代被广泛禁用,2005 年,硫丹、三氯杀螨醇和林丹也列入 POPs 进一步禁限的名单内^[2]。该类农药具有高持久性的污染特点,目前仍是农药研究的热点之一。

(2) 有机磷农药：作为有机氯农药的替代产品，毒性高，但残留水平低于有机氯，多年来产销量一直高居各类农药之首^[11]。我国已经于 2007 年 1 月 1 日开始全面禁用甲胺磷、甲基对硫磷、对硫磷、久效磷和磷胺五种高毒有机磷类农药^[12]。该类农药使用时间长、范围广，造成的农药中毒、食品安全问题最多，受到广泛关注。

(3) 氨基甲酸酯类农药：是一类与有机磷农药相似的低残留、高毒性农药，当前三大类杀虫剂之一。结构上含氨基，酸性条件下易与食物中亚硝酸盐反应生成亚硝基化合物，具有致突变性和致癌性^[13]。该类农药近年来的总体市场份额日趋下降，但 1967 年和 1968 年上市的涕灭威和克百威仍然在 2005 年杀虫剂销售额中排名前五^[2]。

(4) 拟除虫菊酯类农药：自 1980 年代问世以来，历经 20 余年的发展，该类农药已成为杀虫剂市场的支柱之一，具有高效、广谱、低毒、低残留等特点。随着五种高毒有机磷农药的禁用，预计其用量将上升至杀虫剂首位^[11]。研究发现，虽然该类农药在注册中标示为低毒，但是毒理实验显示该类农药对鱼类、藻类、大型蚤等水生生物高毒^[14-17]，氯氰菊酯、氰戊菊酯还被列入世界环境激素类化学品名录^[18]。

(5) 酰胺类农药：是近年来用量最大的一类除草剂，我国以乙草胺、丁草胺、异丙甲草胺、甲草胺用量较大，2003 年这四种除草剂的销售额占了酰胺类农药总量的 74.6%^[11]。研究发现部分酰胺类农药残效期较长(如丁草胺 6~10 周)，异丙甲草胺和丁草胺具有明显的致突变性^[19, 20]，乙草胺被列为内分泌干扰物^[21]，宋伟等的研究表明其在河水中的非生物降解半衰期可达 131 天^[22]。

(6) 唑类农药：作为杀菌剂，该类农药具有高效、广谱、低毒、持续时间长等特点。继 1976 年德国拜耳公司开发出三唑酮以来，相继有戊唑醇、丙环唑、咪鲜胺、三环唑、氟菌唑等数十种唑类农药推向市场^[23]，2004 年该类农药的销售额高达 18.58 亿美元，在所有农药类别中位居第三；2003~2004 年销售额增长率为 47.7%，高居第一位^[24]。

(7) 苯胺类农药：作为选择性芽前除草剂，以氟乐灵和二甲戊乐灵用量最大；作为杀菌剂，主要品种甲霜灵占据本类杀菌剂市场份额的 94%^[11]。研究表明，二甲戊乐灵会影响肝细胞代谢及甲状腺素的排出，对水生生物高毒^[25]，具

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库